



Translation in part of JP11-92570A

Title of the Invention:

CHEMICAL MASTER BATCH FOR RUBBERS, KNEADING METHOD FOR RUBBER COMPOSITION USING THE MASTER BATCH, AND RUBBER COMPOSITION OBTAINED THEREBY

Claims

1. A chemical master batch for rubbers which is blended in a rubber component comprising natural rubber and/or diene synthetic rubber,

said chemical master batch for rubbers contains a silica which adsorbs a previously-molten antioxidant.

2. The chemical master batch for rubbers of Claim 1, the antioxidant is at least one selected from the group consisting of naphthylamine antioxidants, quinoline antioxidants, diphenylamine antioxidants, p-phenylenediamine antioxidants, hydroquinone derivative antioxidants, monophenol antioxidants, bis-, tris- and poly-phenol antioxidants, thiobisphenol antioxidants, benzimidazole antioxidants, thiourea antioxidants, phosphorous acid antioxidants and organic thioacid antioxidants.

3. The chemical master batch for rubbers of Claim 1 or 2, wherein the melting temperature of the antioxidant is 50 °C to 110 °C.

4. The chemical master batch for rubbers of any one of Claims 1 to 3, wherein an amount (weight ratio) of the silica is 0.5 to 10 per 1 of the previously-melted antioxidant.

5. The chemical master batch for rubbers of any one of Claim 1 to 4, which comprises a pellet-like compound.

6. A kneading method for a rubber composition which comprises blending an antioxidant at least in a rubber component comprising natural rubber and/or diene synthetic rubber, the method characterized in that the chemical master batch for rubbers of any one of Claims 1 to 5 is blended in the rubber component.

7. A rubber composition obtained by the kneading method of Claim 6.

Page 4, left column

[0016]

The kneading method of the present invention can reduce conventional slip phenomenon by an antioxidant in the last kneading stage and substantially improve kneading efficiency for the antioxidant while increasing dispersibility of the antioxidant. The kneading method is, for example, excellently applicable to a rubber formulation having absolutely a large amount of the antioxidant such as a rubber for a surface part of a tire. Moreover, since a silica contained in the chemical master batch for rubbers of the present

invention is used as a filler for rubber, the rubber components do not lose their property. Additionally, for a rubber composition containing the silica, a secondary benefit which is capable of decreasing an amount of the silica is also established. Since the kneading method of the present invention comprises blending at least an antioxidant, there can also be blended suitably additives for rubber kneading which are used in the rubber industries. Examples of the additives are a reinforcing filler such as carbon black, a vulcanizing agent, a vulcanizing accelerator and a processing aid in addition to the aforementioned chemical master batch for rubbers.

(19)日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11)特許出願公開番号

特開平11-92570

(43)公開日 平成11年(1999) 4月6日

(51)Int.Cl.⁶

識別記号

F I

C 0 8 J 3/22

C E Q

C 0 8 J 3/22

C E Q

C 0 8 K 9/04

C 0 8 K 9/04

C 0 8 L 9/00

C 0 8 L 9/00

審査請求 未請求 請求項の数7 O L (全 5 頁)

(21)出願番号

特願平9-254855

(22)出願日

平成9年(1997) 9月19日

(71)出願人 000005278

株式会社ブリヂストン

東京都中央区京橋1丁目10番1号

(72)発明者 御手洗 邦徳

東京都小平市小川東町3-5-8

(74)代理人 弁理士 藤本 博光 (外1名)

(54)【発明の名称】 ゴム用薬品マスターバッチ、そのマスターバッチを使用したゴム組成物の混練方法及びその方法により得られたゴム組成物

(57)【要約】

【課題】 ゴム用薬品マスターバッチ、そのマスターバッチを使用したゴム組成物の混練方法及びその方法により得られたゴム組成物を提供する。

【解決手段】 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に配合するためのゴム用薬品マスターバッチであって、該ゴム用薬品マスターバッチがシリカに予め溶融せしめた老化防止剤を吸着させたものからなることを特徴とするゴム用薬品マスターバッチ。また、本発明は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に対し、少なくとも老化防止剤を配合して混練する方法において、上記ゴム用薬品マスターバッチを上記ゴム成分に配合して混練することを特徴とするゴム組成物の混練方法及びその混練方法により得られたことを特徴とするゴム組成物。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に配合するためのゴム用薬品マスターバッチであって、該ゴム用薬品マスターバッチがシリカに予め溶融せしめた老化防止剤を吸着させたものからなることを特徴とするゴム用薬品マスターバッチ。

【請求項 2】 前記老化防止剤が、ナフチルアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤、ジフェニルアミン系老化防止剤、p-フェニレンジアミン系老化防止剤、ヒドロキノン誘導体老化防止剤、モノフェノール系老化防止剤、ビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤、チオビスフェノール系老化防止剤、ベンツイミダゾール系老化防止剤、チオウレア系老化防止剤、亜りん酸系老化防止剤、有機チオ酸系老化防止剤の群の中から選択される少なくとも 1 種である請求項 1 記載のゴム用薬品マスターバッチ。

【請求項 3】 老化防止剤の溶融温度が、50℃～110℃である請求項 1 又は 2 記載のゴム用薬品マスターバッチ。

【請求項 4】 シリカの混合量は、溶融せしめた老化防止剤（重量比）1 に対し、0.5～1.0 となる請求項 1～3 の何れか一つに記載のゴム用薬品マスターバッチ。

【請求項 5】 請求項 1～4 の何れか一つに記載のゴム用薬品マスターバッチがペレット状物からなるゴム用薬品マスターバッチ。

【請求項 6】 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に対し、少なくとも老化防止剤を配合して混練するゴム組成物の混練方法において、請求項 1～5 の何れか一つに記載のゴム用薬品マスターバッチを上記ゴム成分に配合して混練することを特徴とするゴム組成物の混練方法。

【請求項 7】 請求項 6 に記載の混練方法により得られたことを特徴とするゴム組成物。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】 本発明は、ゴム用薬品マスターバッチ、そのマスターバッチを使用したゴム組成物の混練方法及びその方法により得られたゴム組成物に関する。

【0002】

【従来の技術】 従来より、老化防止剤は、ゴム製品（加硫ゴム）の経時的な物性低下、例えば、硬化、軟化、粘着化、亀裂発生あるいは弾性喪失などの物性低下を防止するためにゴム配合剤として混練り工程、詳しくは、後期ステージ、現実的には最終練りステージで配合されている。

【0003】 しかしながら、融点が低い老化防止剤を最終練りステージで配合した場合、すなわち、最終練りステージでの混練温度が老化防止剤の融点よりも高いため、老化防止剤を最終練りステージ中のバンバリーミキ

サー等の混練機へ投入すると、老化防止剤が溶融し、あたかも潤滑剤的挙動を示すことにより、投入材料とローターとの間でスリップ現象が生じ、混練効率を悪化させる課題があり、また、この混練効率が悪いと生産性が悪くなると共に、各種投入材料の分散が不十分となり目的の物性を備えたゴム組成物が得られないという課題がある。

【0004】 上記スリップ現象の形成過程は、老化防止剤投入直後から、該老化防止剤がローター表面に付着し、溶融、液膜等を形成するためと推察されている。このスリップ現象の軽減を図るために、老化防止剤を少しずつ投入して潤滑剤的挙動を生じさせないようにする手法も行われているが、老化防止剤の絶対量が多い配合系においては、上記手法を講じてスリップ現象の軽減等が図れず、上記の課題が解決できないのが現状である。

【0005】 一方、ゴム用補強充填材として、近年、コンパウンドゴムの低発熱化等を達成するために、カーボンブラックの代わりに、またはカーボンブラックと共に、シリカが使用されているが、従来においては、シリカと老化防止剤とをゴム配合剤として別々に最終練りステージに投入されている。

【0006】

【発明が解決しようとする課題】 本発明は、上記従来の課題を解決するものであり、老化防止剤等の混練効率を大幅に向上することができると共に、老化防止剤の分散度を高めることができるゴム用薬品マスターバッチ、そのマスターバッチを使用したゴム組成物の混練方法及びその方法により得られたゴム組成物を提供することにある。

【0007】

【課題を解決するための手段】 本発明者は、前記従来技術の課題を解決するため、老化防止剤及びシリカの特性について鋭意研究した結果、特定の老化防止剤にシリカを混合処理等することにより目的のゴム用薬品マスターバッチ、そのマスターバッチを使用したゴム組成物の混練方法及びその方法により得られたゴム組成物が得られることに成功し、本発明を完成するに至ったのである。

【0008】 すなわち、本発明は、下記(1)～(7)に存する。

(1) 天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に配合するためのゴム用薬品マスターバッチであって、該ゴム用薬品マスターバッチがシリカに予め溶融せしめた老化防止剤を吸着させたものからなることを特徴とするゴム用薬品マスターバッチ。

(2) 前記老化防止剤が、ナフチルアミン系老化防止剤、キノリン系老化防止剤、ジフェニルアミン系老化防止剤、p-フェニレンジアミン系老化防止剤、ヒドロキノン誘導体老化防止剤、モノフェノール系老化防止剤、ビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤、チオビスフェノール系老化防止剤、ベンツイミダゾール系老化防止

剤、チオウレア系老化防止剤、亜りん酸系老化防止剤、有機チオ酸系老化防止剤の群の中から選択される少なくとも1種である上記(1)記載のゴム用薬品マスターバッチ。

(3) 老化防止剤の溶融温度が、50℃～110℃である上記(1)又は(2)記載のゴム用薬品マスターバッチ。

(4) シリカの混合量は、溶融せしめた老化防止剤(重量比)1に対し、0.5～1.0となる上記(1)～(3)の何れか一つに記載のゴム用薬品マスターバッチ。

(5) 上記(1)～(4)の何れか一つに記載のゴム用薬品マスターバッチがペレット状物からなるゴム用薬品マスターバッチ。

(6) 天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に対し、少なくとも老化防止剤を配合して混練するゴム組成物の混練方法において、上記(1)～(5)の何れか一つに記載のゴム用薬品マスターバッチを上記ゴム成分に配合して混練することを特徴とするゴム組成物の混練方法。

(7) 上記(6)に記載の混練方法により得られたことを特徴とするゴム組成物。

【0009】

【発明の実施の形態】以下に、本発明の実施の形態について詳しく説明する。本発明のゴム用薬品マスターバッチ(以下、単に「マスターバッチ」という)は、天然ゴム及び/又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に配合するためのものであって、該ゴム用薬品マスターバッチがシリカに予め溶融せしめた老化防止剤を吸着させたものからなることを特徴とするものである。本発明は、吸油量が高いというシリカの属性を利用したものであり、老化防止剤を予め溶融せしめ、この溶融老化防止剤をシリカに混合することにより老化防止剤をシリカに吸着せしめたマスターバッチである。このマスターバッチでは、老化防止剤の特性を損なうことがなく、従来における最終練りステージでの老化防止剤のスリップ現象を防止できることとなり、混練効率の向上、各種投入材料の分散度の向上が達成されると共に、吸着するシリカはゴム用補強充填材として使用されるものであるので、ゴム成分の特性を損なうことがなく、しかも、シリカを配合するゴム組成物にあっては、シリカの配合量を軽減できるという副次的利点も達成されることとなる。

【0010】本発明のマスターバッチに用いる老化防止剤としては、例えば、フェニル- α -ナフチルアミン、フェニル- β -ナフチルアミン、アルドール- α -ナフチルアミンなどのナフチルアミン系老化防止剤、2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリン重合体、6-エトキシ-2, 2, 4-トリメチル-1, 2-ジヒドロキノリンなどのキノリン系老化防止剤、p-イソプロポキシジフェニルアミン、p-(p-トルエンスルホニルアミド)-ジフェニルアミン、N, N'-ジフェニルエチレンジアミン、オクチル化ジフェニルアミン

などのジフェニルアミン系老化防止剤、N-イソプロピル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジフェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジ-2-ナフチル-p-フェニレンジアミン、N-シクロヘキシル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-メチルヘプチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1, 4-ジメチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N, N'-ビス(1-エチル-3-メチルペンチル)-p-フェニレンジアミン、N-4-メチル-2-ペンチル-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N-(1, 3-ジメチルブチル)-N'-フェニル-p-フェニレンジアミン、N, N'-ジアリール-p-フェニレンジアミン、ヒンダードジアリール-p-フェニレンジアミン、フェニル、ヘキシル-p-フェニレンジアミン、フェニル、オクチル-p-フェニレンジアミンなどのp-フェニレンジアミン系老化防止剤、

【0011】2, 5-ジ-tert-アミル)ヒドロキノ、2, 5-ジ-tert-ブチルヒドロキノ、などのヒドロキノ誘導体老化防止剤、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-メチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチル-4-エチルフェノール、2, 6-ジ-tert-ブチルフェノール、1-オキシ-3-メチル-4-イソプロピルベンゼン、ブチルヒドロキシアニソール、2, 4-ジメチル-6-tert-ブチルフェノール、n-オクタデシル-3-(4'-ヒドロキシ-3', 5'-ジ-tert-ブチルフェニル)プロピオネート、スチレン化フェノールなどのモノフェノール系老化防止剤、2, 2'-メチレン-ビス-(4-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、2, 2'-メチレン-ビス-(4-エチル-6-tert-ブチルフェノール)、4, 4'-ブチリデンビス-(3-メチル-6-tert-ブチルフェノール)、1, 1'-ビス-(4-ヒドロキシフェニル)-シクロヘキサン、テトラキス-[メチレン-3-(3', 5'-ジ-tert-ブチル-4'-ヒドロキシフェニル)プロピオネート]メタンなどのビス、トリス、ポリフェノール系老化防止剤、4, 4'-チオビス-(6-tert-ブチル-3-メチルフェノール)、2, 2'-チオビス-(6-tert-ブチル-4-メチルフェノール)などのチオビスフェノール系老化防止剤、2-メルカプトメチルペンツイミダゾールなどのペンツイミダゾール系老化防止剤、トリブチルチオウレアなどのチオウレア系老化防止剤、トリス(ノニルフェニル)ホスファイトなどの亜りん酸系老化防止剤、チオジプロピオン酸ジラウリルなどの有機チオ酸系老化防止剤が挙げられ、これらの老化防止剤は単独で、又は2種以上混合することができる。

【0012】これらの老化防止剤は、その種類により融点温度が相違するものであるが、老化防止剤の溶融温度は、50℃～110℃であることが好ましい。老化防止

剤の溶融温度が50℃以上であると、完全に老化防止剤を溶融させることができ、また、110℃を越えると、加熱のために電力量が大きくなり、好ましくない。

【0013】本発明のマスターバッチに用いるシリカとしては、例えば、合成含水ケイ酸が好ましいが、特に限定するものではない。シリカの混合量は、溶融せしめた老化防止剤（重量比）1に対し、0.5～10、好ましくは、1～5とすることが望ましい。シリカの混合量が溶融老化防止剤（重量比）1に対し、0.5未満であると、スリップ抑制効果が小さくなり、また、10を越えると、老化防止剤との吸着ができず、混合させる意義がなくなり、好ましくない。

【0014】本発明のゴム用薬品マスターバッチは、例えば、上記老化防止剤を攪拌羽根を有する加熱槽に入れて、老化防止剤を溶融せしめ、該溶融老化防止剤にシリカを混合することにより製造することができる。製造されるゴム用薬品マスターバッチは、粉末状物などとしてことができ、好ましくは、取り扱い性等の面から、ペレット状物とすることが望ましい。

【0015】本発明のゴム組成物の混練方法は、天然ゴム及び／又はジエン系合成ゴムからなるゴム成分に対し、少なくとも老化防止剤を配合して混練する方法において、上記ゴム用薬品マスターバッチをゴム成分に配合して混練することを特徴とするものである。本発明で用いることができるゴム成分としては、天然ゴム（NR）又はジエン系合成ゴムを単独又はこれらをブレンドして使用することができる。合成ゴムとしては、例えば、合成ポリイソプレンゴム（IR）、ポリブタジエンゴム（BR）やスチレンブタジエンゴム（SBR）等が挙げられる。

【0016】本発明の混練方法によれば、従来における最終練りステージでの老化防止剤のスリップ現象を防止でき、老化防止剤の混練効率を大幅に向上することができることと共に、老化防止剤の分散度を高めることができることとなる。特に、老化防止剤の絶対量が多い配合系、例えば、タイヤ表層部材用ゴム等においては優れた混練方法となる。また、本発明のゴム用薬品マスターバッチに含まれるシリカはゴム用補強充填材として使用されるものであるため、ゴム成分の特性を損なうことがなく、しかも、シリカを配合するゴム組成物にあっては、シリカの配合量を軽減できるという副次的利点も達成されることとなる。なお、本発明の混練方法は、少なくとも老化防止剤を配合して混練する方法であるため、上記ゴム用薬品マスターバッチ以外のゴム工業で通常、使用されるゴム用配合剤、例えば、カーボンブラック等の補強充填材、加硫剤、加硫促進剤、加工助剤等を適宜配合して混練できることはいふまでもない。

【0017】また、本発明の混練方法により得られたゴム組成物は、老化防止剤の特性が損なわれないものとなるので、目的の特性を備えた優れたものとなる。更に、

上記方法により得られたゴム組成物は、少なくとも老化防止剤を配合するゴム組成物の全ての用途に適用できるものであり、例えば、製品となったタイヤ、コンベアベルト、ホースなどのゴム製品は優れた特性を有するものとなる。

【0018】

【実施例】以下、実施例及び比較例によって本発明を更に具体的に説明するが、本発明は、これらの実施例によって何等限定されるものではない。

10 【0019】〔ゴム用薬品マスターバッチの調製〕

（実施例1～8及び比較例1）下記表1に示される配合組成（配合単位：重量部）の各種老化防止剤、シリカを使用し、下記表1に示される溶融温度で下記製造方法によりペレット状物からなるゴム用薬品マスターバッチを調製した。

（製造方法）下記表1に示される配合組成からなるゴム用薬品マスターバッチは、シリカと老化防止剤とを混合する攪拌羽根を有する槽と、該槽を加熱するヒーターとを備えた混合機、及びその混合物をペレット状物とする小型押出機からなる装置により製造した。

20 【0020】上記実施例1～8及び比較例1で得られたゴム用薬品マスターバッチ（最終練りステージで添加）と、ゴム成分と、ゴム用添加剤等とを混合してゴム組成物を調製した。すなわち、ゴム（NR）100重量部に対して、上記実施例1～8及び比較例1で使用したシリカとの合計配合量が60重量部となるように調製したカーボンブラックと、オイル10重量部と、ワックス1重量部、加硫促進剤1.0重量部、硫黄1.3重量部とをバンバリーミキサーで混練してゴム組成物を得た。混練段階での評価を下記の方法で評価し、また、未加硫段階でのゴム用薬品マスターバッチの分散性の評価を下記方法で行い、得られたゴム組成物の評価としてtanδ、耐摩耗性を下記の方法で評価した。

30 【0021】(1)混練段階での評価

最終練りステージにおける混練開始より、所望の混練温度Tに達するまでの時間を計測し、比較例1を100として指数表示した。数値が高いほど混練段階での効率が良好なことを表す。

40 【0022】(2)未加硫段階でのゴム用薬品マスターバッチの分散性の評価

未加硫ゴムからサンプル片を10個抽出し、ガスクロマトグラフィーにより分析を行い、加硫後の老化防止効果（所定時間放置後に表面のひび割れ）を評価し、比較例1を100として指数表示した。比較例1を100として指数表示した。数値が高いほど分散性が良好なことを表す。

50 【0023】(3)ゴム組成物の評価

上記実施例1～8及び比較例1で得られたゴム組成物について、下記測定方法によりtanδ（発熱性）、耐摩耗性（室内ランボン）を評価した。

① $\tan \delta$ (発熱性) の評価法

内部損失 ($\tan \delta$) は、岩本製作所社製の粘弾性スペクトロメーターを使用し、引張の動歪 1%、周波数 50 Hz 及び 60℃ の条件にて測定し、その逆数を取り、比較例 1 を 100 として指数表示した。数値が高いほどヒステリシスロスが小さく低発熱性であることを示す。

② 耐摩耗性の評価法

*

* 室内ランボーン摩耗試験において、荷重 4.5 kg、室温においてスリップ率 25% の摩耗量を測定した。比較例 1 を 100 として指数表示した。数値が高いほど耐摩耗性が優れていることを示す。

【0024】

【表 1】

| | 実 施 例 | | | | | | | | 比較例 |
|---------------------|-------|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|-----|
| | 1 | 2 | 3 | 4 | 5 | 6 | 7 | 8 | |
| 老化防止剤 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 | 1 |
| 溶融温度 (℃) | 70 | 100 | 70 | 100 | 70 | 100 | 70 | 100 | 100 |
| シリカ | 5 | 5 | 0.5 | 0.5 | 10 | 10 | 0.3 | 0.3 | 5 |
| 混練段階効率 | 110 | 110 | 108 | 107 | 110 | 110 | 103 | 104 | 100 |
| 分散性 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| $\tan \delta$ (発熱性) | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |
| 耐摩耗性 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 | 100 |

【0025】〔上記表 1 の考察〕本発明範囲となる実施例 1～8 は、本発明の範囲外となる比較例 1 に比べ、混練段階での効率が良く、未加硫段階での老化防止剤の分散性が良好であり、加硫後では $\tan \delta$ (低発熱性)、耐摩耗性も損なわれないことが判明した。

【0026】

【発明の効果】請求項 1～4 の発明によれば、老化防止剤の特性を損なうことがなく、従来における最終練りステージでの老化防止剤のスリップ現象を防止できると共に、混練効率の向上、老化防止剤の分散度の向上が達成されるゴム用薬品マスターバッチが提供される。請求項 5 の発明によれば、従来におけるプロ練りステージで

の老化防止剤のスリップ現象を防止でき、老化防止剤の混練効率を大幅に向上することができると共に、老化防止剤の分散度を高めることができ、特に、老化防止剤の絶対量が多い配合系においては優れた混練方法となり、しかも、シリカを配合するゴム組成物の混練方法にあっては、シリカの配合量を軽減できるという副次的利点も得られる。請求項 6 の発明によれば、得られたゴム組成物は、老化防止剤のゴム中への分散性が大幅に向上することとなるので、目的の特性を備えたゴム組成物が得られ、タイヤ、コンベアベルト、ホースなどのゴム製品に好適なものとなる。